

李其瑞 主编

原油脱盐

蒸馏防腐

中国石化出版社

原油脱盐与蒸馏防腐

张其耀 主编

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书总结了原油加工中常减压蒸馏装置的腐蚀与防护的经验和教训,对原油性质、加工过程、常减压装置的腐蚀现象、腐蚀介质、腐蚀机理及其防腐措施进行了比较深入的讨论,重点介绍了脱盐原理、脱盐设备及工艺防腐措施,同时介绍了国外有关的先进技术。

本书可供石油加工和石油集输系统,特别是脱盐、蒸馏装置的有关人员以及大专院校师生参考。

原油脱盐与蒸馏防腐

张其耀 主编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 10⁷/8印张 2插页 238千字 印1—1500

1992年1月北京第1版 1992年1月北京第1次印刷

ISBN7-80043-168-1/TE·023 定价:5.20元

前 言

本书对原油集输和炼油厂蒸馏过程中的腐蚀现象、腐蚀部位、腐蚀机理及防腐措施等进行了比较详细地讨论。重点介绍了油田脱水，炼油厂脱盐的意义、破乳脱水理论和电脱盐的操作，并从工艺、设计、制造、监测等各个方面研究了防腐措施的实施，同时介绍了国外有关的先进技术。对油田及炼油厂的广大技术人员，特别是蒸馏车间的技术人员，技术工人及管理人员有很大的参考价值，也可供高校有关专业的师生参考。

本书由中国石油化工总公司生产部组织编写，张其耀任主编。参加编写的人员有：李定君、沈仪、张琦、余绪备、俞文豹。

由于作者的水平有限，错误和不妥之处在所难免，敬请读者指正。

1988年12月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 腐蚀的基本知识	12
第一节 金属腐蚀及其分类	13
第二节 影响腐蚀速度的因素	31
第三节 腐蚀速度的分级标准	35
第三章 我国原油的性质和原油蒸馏工艺	39
第一节 我国原油的性质	39
第二节 原油蒸馏的工艺流程	50
第四章 蒸馏设备及其腐蚀现象	57
第一节 原油蒸馏设备	57
第二节 蒸馏设备的腐蚀现象	63
第三节 蒸馏设备的腐蚀事例	68
第五章 原油蒸馏中的腐蚀介质	73
第一节 氯化物	74
第二节 含硫化合物	81
第三节 环烷酸	99
第四节 原油中其他有腐蚀性的物质	109
第六章 原油脱盐	115
第一节 要认真进行油田脱水	116
第二节 原油的破乳脱水(脱盐)理论	120
第三节 原油脱盐工艺	138
第四节 原油电脱盐设备	155

第五节	电脱盐罐的运行操作	161
第七章	原油蒸馏的工艺防腐——一脱四注	170
第一节	一脱四注的工艺流程和控制指标	171
第二节	一脱四注的实际效果和经济效益	178
第三节	脱盐	186
第四节	注碱	187
第五节	注氨（中和剂）	195
第六节	注缓蚀剂	199
第七节	注水	203
第八章	蒸馏装置设计中的防腐措施	205
第一节	设计时应选择好材料	205
第二节	选取适当的腐蚀裕度和流速	212
第三节	妥善设计部件形状	214
第四节	注意施工质量和认真检查	216
第五节	衬里和涂料	218
第六节	电化学保护	222
第九章	原油蒸馏中的腐蚀监测	224
第一节	直接观察法	230
第二节	无损检验法	233
第三节	在线监测法	239
第四节	腐蚀产物的仪器分析法	250
第五节	化学分析法	256
第十章	如何做好设备防腐工作	281
第一节	建立防腐组织明确岗位责任	281
第二节	建立设备台账和腐蚀档案	282
第三节	提高认识，增加防腐知识	283
第四节	装备必要的检测仪器，搞好试验	

研究工作	285
附件一 美国原油蒸馏装置防腐情况调查报告	290
附件二 日本原油蒸馏装置防腐情况调查报告	309
附件三 国外某公司关于蒸馏装置的用材标准	327
参考文献	340

第一章 绪 论

石油是国家的重要资源。石油化工是我国的重要工业，蒸馏装置是炼油厂的基本台柱，而设备腐蚀又是蒸馏装置的严重隐患，在此之前，对以上问题略作说明，以便具体了解编写本书和做好原油脱盐与蒸馏装置防腐蚀的重要性。

一、石化工业是我国的重要工业

石油是从岩石中开采出来的一种液体燃料，是我国北宋时代的沈括命名的。

石油是由 $C_{1} \sim C_{50}$ 的多种碳氢化合物和少许杂质组成的复杂混合物。

石油有很多用途，是国家的宝贵资源，是人民生活中必不可少的物资。

首先，石油是一种宝贵的能源。在当今世界上工业发达国家的能源组成中，石油所占的比例可高达50%或更多。在我们中国的能源组成中，煤炭占70%以上，石油也已达20%以上。石油一般呈液体状态，便于储存和运输；其单位重量发热量高；还可分馏成多种不同的馏分，以适应不同的用途。如喷气飞机用的航空煤油，内燃机用的高标号车用汽油，高寒地区用的低凝固点柴油，以及远洋轮船和特种用途的燃料油等，都是石油产品，都是别的物质所不能代替的，是当代主要的动力资源。另外，从石油中得到多种基本有机化工原料，将这些原料进一步加工可生产出用途广泛的塑料合成

体和合成橡胶。在一些国家，石油还是主要的出口商品，成为国际贸易中主要的商品之一。

我国是最早发现和使用石油的国家之一。新中国成立后，石油工业得到了迅速发展。原油产量从1949年的年产12万吨发展到1987年的年产1.34亿吨，增长了1千多倍，仅次于苏联（6.24亿吨）、美国（4.14亿吨）、沙特阿拉伯（2.03亿吨），成为第四位（1.34亿吨）主要产油国。

我国现已开发了十四、五个主要的油田。在最近几年内，渤海湾的埕北油田和广东南海西部的海上油田已先后投产。

二、蒸馏装置是原油加工的龙头

开采出来的原油，是略有气味的暗绿色或黑褐色液体，是多种烃类和含有少许杂质的混合物，不能直接用来做各种油料或某些化工原料，必须进行不同程度的加工来满足不同要求。按照所得的产品类别，可将原油加工分为下列3种类型，或称为3种类型的炼油厂。

1. 燃料型

在这种炼油厂中，主要生产各种用途不同的燃料。如汽油或汽油组分、煤油、航空煤油、轻柴油和重柴油、各种锅炉燃料油等。此外还副产液化石油气、石蜡、沥青和石油焦等。原油加工的装置，可只有常减压蒸馏甚至只有常压蒸馏，产品也只有上述产品的一部分，但蒸馏装置是必不可少的。随着加工深度的增加，可有常减压蒸馏装置和催化裂化装置两个生产车间，产品品种和数量也有增加。如果想将减压渣油充分利用，还可在常减压蒸馏和催化裂化两个装置之外，再增加一个焦化装置，这样形成了三个联合生产的车间，除可生产各种汽油、煤油、柴油等油料外，还可生产一

些气体和石油焦。连同重整装置等几个附属装置在一起的常减压蒸馏-催化裂化-焦化型的炼油厂流程示意图，可如下图1-1所示。

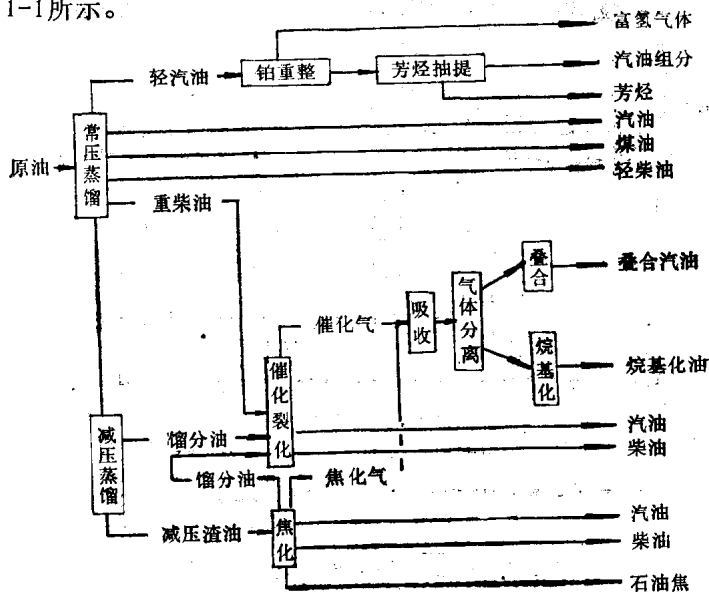


图 1-1 常减压蒸馏-催化裂化-焦化型炼厂流程示意图

按上列流程中的一些生产装置，虽可使原油加工比较深入，取得了比较多的产品，但产品质量不够好，产品性能尚须改进，为此还必须增加加氢装置，利用氢气除去产品中的杂质，来饱和产品中的烯烃，使油品安定性好，保证质量。这种带有加氢装置的常减压蒸馏-催化裂化-加氢裂化-焦化型的炼油厂流程示意图，可见图1-2。

以上两种流程示意图都是燃料型炼油厂。可以很明显的看出，不论其生产装置的多少和生产程序的繁简，都是从蒸

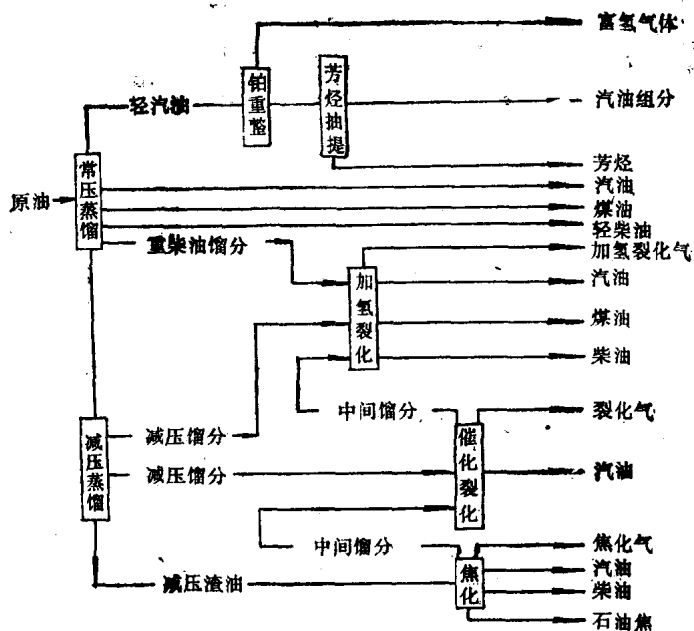


图 1-2 常减压蒸馏-催化裂化-加氢裂化-焦化型炼厂流程示意图

馏装置开始的来生产各种燃料油的装置。

2. 燃料-润滑油型

在这种炼油厂中，除可按燃料型炼油厂的生产方法生产汽油、煤油和柴油等外，还要生产一些润滑油。因此这种炼油厂比单纯燃料型炼油厂复杂，生产装置多。生产的汽油、煤油和柴油等的数量，虽然可能略有减少，但增加了润滑油的生产，可以大大提高炼油厂的经济效益。

润滑油的品种比较多，但每种产品的数量比较少。它的生产流程是随原料油的性质不同和要求的不同而变化的。一般来说，都是从常压蒸馏和减压蒸馏中分割出润滑油

组分,再根据目的产品的要求进行加工。将润滑油组分进行丙烷脱沥青、压榨脱蜡、溶剂脱蜡、酚精制、糠醛精制、白土精制、加氢精制和油品调和等处理后,可得到性质不同的润滑油。

一个燃料-润滑油型的炼油厂流程图,可见图1-3。

3. 燃料-化工型

随着科学技术的发展,随着原油加工方法的深化,近三十年来,大量原油用于制取化工原料,以及生产合成树脂和塑料、合成橡胶、合成纤维等等。由于原油资源比较丰富,价格比较低廉,从而代替了一部分由煤炭制取的产品,代替了一部分天然植物制取的产品,和增加了若干前所未有的产品,因此石油化工产品日益发展,受到各方面的重视。一个燃料-化工型炼油厂的流程图,可见图1-4。

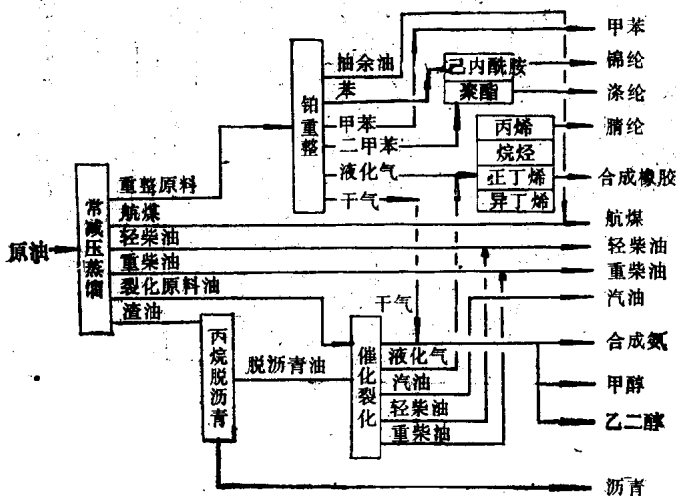


图 1-4 燃料-化工型炼厂流程图

由图 1-4 也可看出，全部生产过程也是从原油的蒸馏开始的。

总之不论什么型的炼油厂，不论生产何种产品，都离不开蒸馏装置。因此，如何开好蒸馏装置，延长生产周期，便成为一个重要问题。那么蒸馏装置有什么不利于生产的隐患呢？蒸馏装置经常遇到些什么麻烦呢？许多现场生产的人员会说：给蒸馏装置带来的最大麻烦，是设备故障引起的被迫停工，是计划外的停产检修；而设备故障的潜在危险就是设备腐蚀，由于腐蚀严重使设备不得不被迫停产。因此研究蒸馏设备的腐蚀问题和采用什么办法来减缓和防止设备腐蚀的发生，是炼油厂生产工作的一个重要方面，也是本书要讨论的主要内容。

三、设备腐蚀是石油加工生产的大敌

炼油工艺是石油加工生产的技术支柱，炼油设备是炼油生产的物质条件。先进的炼油工艺必须通过优良设备才能实现。

炼油设备的主要危害就是腐蚀。为了保证炼油设备的安全运转，不发生意外故障，就必须做好设备的防腐蚀工作。炼油设备发生了腐蚀破坏以后，常常造成下列的灾害或问题。

1. 设备腐蚀将带来事故灾害

炼油厂中的设备较多较大，管线蜿蜒起伏，阀门星罗棋布。管线中流动的多是温度较高的烃类液体和气体，阀门中控制的多是有压力的易燃易爆介质。跑、冒、滴、漏，经常发生，逸散出来的液体气体物质，不仅具有臭味和毒性对人身极为不利，且极易燃烧引起火灾，甚至发生爆炸引起严重

后果。并且这种事故常常是突然发生的，猝不及防。如某炼油厂加氢车间第一套装置上的反应器引出管爆炸，使正常生产中 20MPa 和约 380°C 的高压高温氢气和油气喷出着火，造成巨大的经济损失和人员伤亡。事故的根本原因，是因该套装置修建时钢材使用不当，加之在一年多的生产过程中，在高温高压的氢气侵蚀下，这一碳钢引出管发生了氢脆和变质，承受不住原来的 20MPa 的操作压力，在应力腐蚀开裂作用下而引起了爆炸。又如某炼油厂焦化装置的120泵到加热炉的输油管线上有一个支管调节阀，在 280°C 的温度下因腐蚀穿孔而漏油，由于油温较高引起了一场大火，影响了生产，造成了损失。设备腐蚀引起事故的后果是很严重的。

2. 设备腐蚀提高了能耗

在炼油生产中，许多工艺过程都是将生产介质由冷加温到热，或再进行冷却冷凝将生产介质降温。这种由冷到热和由热到冷的过程都是利用热传导的作用。而这种热传导作用是通过换热或冷却设备进行的。为了提高设备的传热效率和减少基建投资，人们都希望设备的传热效率高，设备表面光滑传热损失小。但如果工业水中或工艺介质中有腐蚀物质，它可沉积在传热设备表面上，逐渐使设备表面生成很厚的垢膜，从而大大影响了传热效率，大大减低了热能的利用，这样也就是提高了炼油加工的单位能耗，造成经济上的损失。

3. 增加了检修次数和延长了停产检修时间

目前我国各炼油厂装馏装置的开工生产周期一般都达到1年以上，有的还高达1052天。生产周期长，对炼油厂生产的经济效益是非常有利的。但由于一些设备部件发生故障，传热效率逐渐降低，以及个别工艺方法和条件需要改进和更新，有些设备一定要定期检修。检修时期的长短和难易与设

备的状况有关。在腐蚀情况严重的时候，设备部件腐蚀的数量多，需要更换的设备部件多，赶制要较长的时间；或设备表面存有较多坚硬的腐蚀垢物，从而使检修工作变得复杂繁重，势必延长了检修时间，缩短了生产周期，这不利于生产。

4. 设备腐蚀造成了经济损失

在炼油厂中蒸馏装置每天加工的原油数量很大。如一套年处理量为250万吨的常减压装置，按一年生产330天计算，每天要加工原油7600吨，每小时要加工原油约320吨。按我国目前炼油厂的实际生产情况，每加工1吨原油约创产值300元，约为国家创造税利150元。如按这一标准来计算减产损失的话，在250万吨/年的装置上，每少生产一天即减少产值228万元，少创税利114万元，可见停产的损失很大。前面已经提到设备腐蚀将延长检修时间或增加检修次数，也就是说将减少生产时间，这就意味着设备腐蚀将造成重大的经济损失，从而降低了一个炼油厂的经济效益。

在国外一些文献或资料中，也明确指出了由于设备腐蚀而造成了经济损失。虽然国外原油价格、产品价格以及管理体系和计算方法和我国大不相同，同时由于时间不同，原油价格不同，但有些数字还是有参考意义的。美国炼油厂每加工1桶原油的腐蚀损失为11美分（即每吨约0.8美元或略多）；有的估计每桶为14~18美分（即每吨约1美元或更多）。在70年代初期，美国石油工业的腐蚀损失每年超过5亿美元，各炼油厂消耗的化学缓蚀剂每年也在3000万美元以上，而在涂层——阴极保护及耐蚀合金方面消耗的费用可能为其3倍。由于原油和美元的价格时有变化，上列数字没有绝对意义，但概略说来，每炼一吨原油的腐蚀损失约为一美元或略

多，这是很有参考意义的。如以同样计算来估计我国每年炼制原油约一亿吨的腐蚀损失，应该能大大引起我们对于防腐工作的重视了。

5. 设备腐蚀污染了产品

由于设备腐蚀所生成气体、液体或固体的腐蚀产物存在于产品之中，或使工艺过程发生不利于生产要求的副反应。因而常使产品或半成品中带有一些难闻的气味或杂质，影响了产品色度，从而污染了产品，甚至给运输或储存增加了困难，影响了产品的使用性能和价格。

6. 设备腐蚀将影响催化剂的活性

在近代炼油工艺的许多生产过程中，常常使用催化剂。因此提高催化剂的活性，延长催化剂的寿命，减少催化剂的单耗，已是炼油生产中一项重要的技术任务。但在设备腐蚀作用的影响下，在生产设备中极易生成腐蚀产物，而这种腐蚀产物又易随工艺介质沉积到催化剂表面上，从而使催化剂发生化学性中毒，或物理性的封闭催化剂活性中心，以及因催化剂密度增大发生催化剂床层压差变化，从而使催化剂活性降低，催化作用受到影响，催化剂消耗量有所增大。

7. 设备腐蚀增加了钢材消耗和费用

由于炼油设备都是用钢铁造成的，要新制或更换腐蚀严重的设备或管线，显然就要用新钢材，这样就增加了钢材耗量。估计全国各炼油厂每年因腐蚀而耗用的钢材，在1万吨以上，数目是很惊人的。同时，因设备腐蚀而消耗的材料费用也是很大的。

四、必须重视设备防腐蚀工作

由于炼油设备数多体大，原油加工过程连续进行，且油